

000994930

WPI Acc No: 73-72211U/197347

Polyurethane elastomer compsn - of improved whitenessvention

Patent Assignee SAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applcat No Kind Date Main IPC Week
JP 73038470 B 197347 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6915428 A 19690303

特許昭48-33470

Abstract (Basic): JP 73038470 B

Title compsn contain >=1 phosphonium salt in which a hydroxyalkyl gp is attached to the P atom, eg tetrakis (hydroxymethyl)phosphonium chloride, bromide, formate, acetate etc. in amt. 0.01-5 wt.% based on polyurethane. Compsn also has improved light resistance and antistatic props.

Title Terms: POLYURETHANE; ELASTOMER; COMPOSITION; IMPROVE; WHITE; RETAIN
Derwent Class: A25; E11; F01

File Segment: CPI

?S PN=JP80082181

S5 0 PN=JP80082181

?T S5/5/1

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?T S5/5/1

D

#4

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?S PN=JP55082181

S6 1 PN=JP55082181

?T S6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002537704

WPI Acc No: 80-55729C/198032

Antistatic agent for synthetic resins - comprises phosphonic acid ester(s) of alcohol(s) and fatty acids and/or their sodium salts

Patent Assignee: MIYOSHI YUSHI KK (MIYO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applcat No Kind Date Main IPC Week

JP 55082181 A 19800620

198032 B

JP 87016968 B 19870415

198718

Priority Applications (No Type Date): JP 78154597 A 19781216

Abstract (Basic): JP 55082181 A

Antistatic agent (I) comprises phosphonic acid or sodium phosphonate esters of (a) the mixed fatty acids comprising (1) 0-70 wt.% of 10-24C straight chain said. fatty acids and (2) 30-100 wt.% of 10-24C side chain said. fatty acids contg. 1-6C alkyl branched chain and (b) 2-30C monovalent alcohols. (I) is stable to heat, light and is durable and exerts excellent antistatic effect.

In prepn. of (I) (a) and (b) e.g. ethyl alcohol, stearyl alcohol, are directly hydrated and condensed or lower alkyl esters of (a) and (b) are ester-exchanged. The alkyl ester of the fatty acid is reacted in dry O₂ introduced in the presence of PC13. The reaction mixt. is hydrolysed, washed with hot water so as to remove inorganic phosphoric acid to obtain the phosphonic acid deriv.

The deriv. is dissolved in an alcohol, neutralised with 5% alcoholic NaOH soln. and sep'd. from the alcohol to obtain the Na.

Title Terms: ANTISTATIC; AGENT; SYNTHETIC; RESIN; COMPRISE; PHOSPHONIC; ACID; ESTER; ALCOHOL; FATTY; ACID; SODIUM; SALT

Derwent Class: A60; E17; E34; E36

International Patent Class (Additional): C08K-005/42; C08L-101/00;

C09K-003/16

File Segment: CPI

?LOGOFF

07jun00 23:45:14 User009232 Session D181. 2

\$23.52 0.868 DialUnits File352

\$9.99 3 Type(s) in Format 2

\$8.28 2 Type(s) in Format 5

\$18.27 5 Types

\$41.79 Estimated cost File352

⑤ Int. Cl.
C 08 g 41/00
D 01 f 7/02
C 08 k 1/60

⑥日本分類
25(1)D 52
42 D 1
25(1)A 231.6

⑩ 日 本 国 特 许 庁

特 許 公 報

⑪ 特 許 出 願 公 告

昭48-38470

⑫ 公 告 昭和48年(1973)11月17日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑬ ポリウレタンエラストマー組成物

⑭ 特 願 昭44-15428

⑮ 出 願 昭44(1969)3月3日

⑯ 発明者 中原安治
富士市鮫島351の1

同 市川清

富士市川成島100

同 近土邦雄

同所

⑰ 出願人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜通1の25の1

⑲ 代理人 弁理士 神谷和一

発明の詳細な説明

本発明は白色保持性の改善されたポリウレタンエラストマー組成物、更に詳しくは、本発明はヒドロキシアルキル基が直接リン原子に結合したホスホニウム塩の単独あるいは2種以上を含むポリウレタン組成物に関する。

元来、ポリウレタンエラストマーはすぐれた機械的性質、弾性的性質を有し、価値ある広範囲の用途に利用されているが、排気ガス、燃焼ガス、各種工業煙霧などに暴露すると著しく着色劣化する傾向がある。この欠陥を改良するために従来、例えばチオ尿素系などの耐ガス退色安定剤が使用されているが、その安定効果は必ずしも満足すべきものではない。従つて、更にすぐれた耐ガス退色安定性を有するポリウレタンエラストマーの出現が強く要望されていた。

本発明の目的は、上記のような従来の欠陥を改良して白色保持性の改善されたポリウレタンエラストマーを提供することである。驚くべきことに本発明によるポリウレタンエラストマー組成物は耐光性、帯電防止性においても従来のものよりも著しく改良されていることが見出された。

本発明のエラストマー組成物は、その状態ない

し形状を問わないが、弹性系、樹脂、フィルム、フォーム、被膜などが重要なものとしてあげられる。

本発明において使用されるホスホニウム塩は公知の方法で容易に製造することができるが、かかる化合物の添加により耐ガス退色安定性、耐光性、耐熱性が著しく改良されたポリウレタンエラストマーが得られることは従来全く知られていないかつた。

10 本発明において使用されるホスホニウム塩はリン原子に少なくとも1コのヒドロキシアルキル基が結合したもので、その好ましい例は次のとおりである。

テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム
15 クロライド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムプロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオルメート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムブ
20 ロビオネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオキサレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサクシネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムマレート、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムベ
25 ヌゾエート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムフタレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルファイト、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホ
30 スフェート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホスファイト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトライ
ト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム
35 ピクリート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルホネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロレート、テトラキ

2

し形状を問わないが、弹性系、樹脂、フィルム、フォーム、被膜などが重要なものとしてあげられる。

本発明において使用されるホスホニウム塩は公知の方法で容易に製造することができるが、かかる化合物の添加により耐ガス退色安定性、耐光性、耐熱性が著しく改良されたポリウレタンエラストマーが得られることは従来全く知られていないかつた。

10 本発明において使用されるホスホニウム塩はリン原子に少なくとも1コのヒドロキシアルキル基が結合したもので、その好ましい例は次のとおりである。

テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム
15 クロライド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムプロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオルメート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムブ
20 ロビオネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオキサレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサクシネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムマレート、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムベ
25 ヌゾエート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムフタレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルファイト、
テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホ
30 スフェート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホスファイト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトライ
ト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム
35 ピクリート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルホネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロレート、テトラキ

ス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムバーコロレート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムクロライド、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムブロマイド、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムフルメート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムアセテート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムプロピオネート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムホスフェート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムホスファイト、テトラキス(ヒドロキシプロビル)ホスホニウムクロライド、テトラキス(ヒドロキシプロビル)ホスホニウムアセテート、テトラキス(ヒドロキシプロビル)ホスホニウムホスフェート、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムクロライド、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムブロマイド、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムフルメート、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムアセテート、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムエチルホスホニウムオキザレート、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムホスフェート、トリス(ヒドロキシメチル)エチルホスホニウムクロライド、トリス(ヒドロキシメチル)エチルホスホニウムブロマイド、トリス(ヒドロキシメチル)エチルホスホニウムアセテート、トリス(ヒドロキシメチル)エチルホスホニウムホスフェート、ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムクロライド、ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムプロマイド、ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムアセテート、ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムホスフェート、モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムクロライド、モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムブロマイド、モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムアセテート、モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムホスフェート。

これらの化合物は単独で用いてもよく、また、40種以上を組合せて用いてもよい。添加量は好ましくはポリウレタンエラストマーに対して添加剤の和が0.01~5重量%である。

本発明におけるホスホニウム塩は、そのまま、

あるいは適当な溶媒に溶解して用いることが好ましく、ポリウレタンの重合反応が完結する前の適当な段階で添加してもよく、また重合反応の終了後の適当な段階で添加することもできる。いずれにしてもヒドロキシアルキルホスホニウム塩はポリウレタンとの相溶性がすぐれているので容易に均一に分散混入することができる。更に本発明のヒドロキシアルキルホスホニウム塩はポリウレタンエラストマーの表面に付着している状態でも十分に効果を發揮することができる。

本発明におけるポリウレタンエラストマーは、一般に次の方法で製造される。すなわち、ポリエーテル、ポリエステルなどの活性水素を末端にもつ比較的低重合度のポリマー：有機ポリイソシアネート：ジアミン、グリコール、水などの2個以上の活性水素をもつ鎖伸長剤を溶媒の存在下または不存在下に一段または多段階的に反応せしめて高重合度エラストマーとすることにより製造される。かような製造方法は、例えば特公昭34-2994号、特公昭39-22682号、特公昭41-488号、特公昭42-13629号公報、および特願昭42-43100号、特願昭42-54998号明細書などに記載されている。特にポリイソシアネートとしては芳香族ジイソシアネート、鎖伸長剤としてはジアミンを主とするものから製造されるものがエラストマーの性質上好ましい。

なお、本発明の実施に当つては従来公知の他の反応促進剤、顔料、增量材、添加剤を含有しても何らきしつかない。

実施例 1

平均分子量1250のポリエチレンアジペート100.0g、4,4'-ジジフエニルメタンジイソシアネート32.0gを窒素ガス気流中95℃において90分間搅拌しつつ反応させて、イソシアネート基を末端に有する中間重合体を得た。ついで、これを室温に冷却した後、乾燥ジメチルアセトアミド150gを加えて室温下に搅拌しながら溶解させて均一な溶液とする。

別に、テトラメチレンジアミン4.23gとジメチルアセトアミド100gの混合物を室温において調製搅拌しておき、これに上記中間重合体溶液を添加する。得られた高粘度溶液にテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド1.36

g(ポリウレタンに対し1重量%に相当する。)をジメチルアセトアミド20gに溶解した溶液を加えて均一によく搅拌する。これを脱泡した後0.12mmの射出管を通じて210℃に加熱され長さ4mの空気流中に320m/minの筋速で押出しした。このようにして強度0.86g/d、伸度810%、永久歪3.4%の弾性糸が得られた。

この弾性糸は摩擦帶電圧測定試験の結果、従来のポリウレタン弾性糸に比べて帯電防止効果がすぐれていることが認められた。耐ガス退色試験および耐光性試験結果は、後記する第1表に示すとおりである。

実施例 2～12

実施例1におけるテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライドの代りに他のホスホニウム塩(第1表参照)を用いて機械的、弾性的性質は実施例1と同様の弾性糸が得られた。得られた弾性糸の耐ガス退色および耐光性試験結果を

第1表に示す。

なお、比較のために、実施例1においてテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライドの代りに公知のジフエニル尿素を添加した弾性糸(比較例A)および安定剤を何んら添加しなかつた弾性糸(比較例B)の試験結果を第1表に示すが、これらの弾性糸は、その機械的性質は何んらならないが、耐ガス退色性、耐光性の試験結果は本発明によるものと比べて明らかに低劣である。

第1表の耐ガス退色試験結果はJISL0855に基づいて亜硫酸化窒素ガスを暴露した時の着色度を一級(最下級)から五級(最上級)まで段階的に分類し、併わせて強度保持率を測定して示したものであり、また、耐光性試験はフードメータにより27.5時間照射した時の着色度および強度保持率を示す(測定値は試験糸5本の平均値である。)

第 1 表

	安定剤	ボリウレタンに対する添加割合 (%)	耐ガス退色試験		耐光性試験	
			等級	強度保持率 (%)	着色度	強度保持率 (%)
実施例 1	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド	1.0	5	97.1	無色	90.5
" 2	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホスフエート	1.0	5	100.0	"	98.6
" 3	トリス(ヒドロキシエチル)メチルホスホニウムクロライド	0.6	4~5	91.8	"	89.1
" 4	トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムオキザレート	0.8	4~5	92.6	"	95.3
" 5	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート	0.5 0.5	5	100.2	"	92.0
" 6	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート	2.0	5	99.8	"	90.6
" 7	テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムサルフエート	1.0	4~5	88.7	"	89.8
" 8	ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムアセテート	1.0	4~5	88.2	"	81.6
" 9	テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムクロライド	2.0	5	94.0	"	91.2
" 10	テトラキス(ヒドロキシプロピル)ホスホニウムクロライド	2.0	5	93.2	"	88.1
" 11	トリス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオルメート	1.0	4~5	90.7	"	82.1
" 12	モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムブロマイド	1.0	4~5	89.0	"	89.9
比較例 A	ジフェニルチオ尿素	1.0	3	80.7	淡黄色	52.2
" B	-	-	2	63.0	黄色	40.8

9

10

⑥特許請求の範囲

1 リン原子に少なくとも1コのヒドロキシアル
キル基が結合したホスホニウム塩の単独もしくは

2種以上を含むことを特徴とするポリウレタンエ
ラストマー組成物。